Ueber

moleculare Umlagerungen

des

Monojod-m-Xylols und Dijod-m-Xylols

mit Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

von

Emil Bauch

aus Lodz in Russland.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem theuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

O. Jacobsen[1]) wies zuerst auf das interessante Verhalten des Pentamethylbenzols und des Durols gegen concentrirte Schwefelsäure hin, indem nämlich seine Untersuchungen ergaben, dass die längere Einwirkung von Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zunächst zur Bildung eines nächst höher methylirten und eines nächst niedriger methylirten Kohlenwasserstoffes führte.

So wurde das Pentamethylbenzol durch längeres Einwirken von gewöhnlicher Schwefelsäure in der Weise umgelagert, dass Hexamethylbenzol und Prehnitol entstand.

Ein gleiches Verhalten zeigte das Durol, es bildete sich neben Pseudocumol das Pentamethylbenzol, welch letzteres sich aber durch weiteres Eingreifen der Schwefelsäure in die secundären Producte Hexamethylbenzol und Prehnitol umwandelte.

Diese Beobachtungen veranlassten Jacobsen[2]) weitere Untersuchungen anzustellen, ob vielleicht auch andere Substituenten von Benzolwasserstoff-

---

[1]) Ber. XIX. 1209. Ber. XX. 896.
[2]) Ber. XX. 2837.

atomen als Methylgruppen eine gleiche Umlagerung erleiden würden, und inwieweit dieselben von der Stellung und Anzahl der Gruppen abhängig seien.

Er ging hierbei vom Monobromdurol aus und liess auf dasselbe in gleicher Weise concentrirte Schwefelsäure einwirken. Seine Resultate waren überraschend; er fand, dass das Monobromdurol mit Schwefelsäure eine sehr ähnliche Umsetzung wie das Durol und Pentamethylbenzol erleidet, nur insofern etwas abweichend, dass nicht, wie er erwartet hatte, die Methylgruppe übertragen wurde, sondern das Bromatom. Es entstand in der Hauptsache Dibromdurol und Durol und aus letzterem durch weitere Umlagerung die secundären Producte Hexamethylbenzol, Prehnitol und Pseudocumol.

Nicht ganz analog fielen seine Untersuchungen über das Verhalten des symmetrischen Brompseudocumols[1]) gegen Schwefelsäure aus. Nach seinen bisher gewonnenen Ansichten hätten neben dem benachbarten Brompseudocumol, Pseudocumolsulfonsäure und Tribrompseudocumol entstehen müssen, analog der Bildung des Prehnitol aus Durol. Diese Verbindungen vermochte er indessen nicht nachzuweisen, er fand dagegen, dass das symmetrische Brompseudocumol durch schwach rauchende Schwefelsäure in die beiden Sulfonsäuren des benachbarten Brompseudocumol übergeführt würde.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigte nach den Feststellungen von Kürzel[2]) das Jodpseudocumol. Es enstand aus dem symmetrischen Jodpseudocumol durch längere Einwirkung von Schwefelsäure zunächst ein festes Dijodpseudocumol, welches bei 73° schmolz, und neben diesem in geringer

---

[1]) Ber. XXII. 1581.
[2]) Ber. XXII. 1586.

Menge ein unter 0 ° erstarrendes Isomeres; ausser diesen Producten resultirte eine Jodpseudocumolsulfonsäure und eine jodfreie Pseudocumolsulfonsäure. Die Constitution der hierbei entstehenden Jodpseudocumolsulfonsäure war die des benachbarten Jodpseudocumols und in dieser Richtung stimmte die Reaction mit derjenigen überein, welche bei dem symmetrischen Brompseudocumol beobachtet wurde, während die ausserdem stattfindende Differenzirung des Monojodpseudocumols zu Pseudocumol und Dijodpseudocumol bei dem Bromderivat keine Analogie fand.

Aehnliche Vorgänge, wobei ein Jodatom übertragen wurde, beobachtete auch schon Neumann[1]) bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Jodbenzol und Parajodtoluol. Nach mehrstündigem Erhitzen von Jodbenzol mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstand Paradijodbenzol und neben diesem Jodbenzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, und auf analoge Weise aus dem Jodtoluol die homologen Producte.

Bei den Chlor- und Bromxylolen sind derartige Umlagerungen und Halogenübertragungen nicht bekannt, es entstanden aus letzteren durch Behandeln mit Schwefelsäure sowohl in der Kälte als auch in der Wärme nur die respectiven Sulfonsäuren.

Es scheint demnach, dass die Natur des substituirenden Halogens einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt und, da ausser einer kurzen Mittheilung von Hammerich[2]), nähere Untersuchungen über das Verhalten der Jodxylole

---

[1]) Ber. XX. 581.
[2]) Ber. XXIII. 1634.

gegen Schwefelsäure noch nicht vorliegen, so habe ich mich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Töhl mit dieser Arbeit beschäftigt und mir namentlich die Aufgabe gestellt, die Constitution der hierbei entstehenden Producte zu ermitteln.

Wegen der grösseren Wohlfeilheit des m-Xylols ging ich von diesem aus und stellte zunächst eine grössere Menge Jod-m-Xylols dar.

Erster Theil.

Jod-m-Xylol.

$C_6H_3(CH_3)_2J$.

50 gr. reines, asymmetrisches m-Xylidin vom Siedepunkt 212°, welches ich von der Firma Bender & Hobein in München in genügender Reinheit bezogen hatte, wurden in einem Rundkolben mit ungefähr der gleichen Menge Wasser versetzt und so lange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis eine Lösung des entstandenen schwefelsauren Xylidins eintrat. Diese Lösung wurde nun zwecks Diazotirung und weiterer Ueberführung des Diazoproductes in das Jodxylol nach und nach mit einer Lösung von 30 gr. Natriumnitrit versetzt und der Kolben dabei in einer Kältemischung stark abgekühlt und öfter geschüttelt. Zur Diazotirung braucht man ein Molekül Natriumnitrit:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH_2H_2SO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N = N \cdot OSO_2OH + NaHSO_4 + 2\,H_2O.$$

Dieses Diazoxylolsulfat, welche noch einen Ueberschuss freier Schwefelsäure enthalten muss,

versetzt man unmittelbar nach ihrer Entstehung mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von 65 gr. Jodkalium. Auf ein Molekül Diazoxylolsulfat kommt nach folgender Reactionsformel ein Molekül Jodkalium.

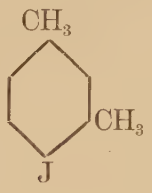
$$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N = N \cdot OSO_2 . OH + KJ =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2J + N_2 + KHSO_4.$$

Es ist zweckmässig, etwas weniger Jodkalium anzuwenden, als dieser Formel entspricht, da es nicht zu vermeiden ist, dass bei der stürmischen Stickstoffentwicklung, die das Jodkalium bei der Umsetzung hervorruft, sich der Kolbeninhalt etwas erwärmt, und das Diazoproduct sich in geringer Menge in Xylenol umsetzt. Der Geruch von letzterem wurde stets in auffälliger Weise wahrgenommen. Nachdem man so den Kolbeninhalt einige Zeit der Einwirkung überlassen hat, wird derselbe auf dem Wasserbade erhitzt. Bei ungefähr 40—50 ° entwichen Joddämpfe, allmählig hörte auch die Stickstoffentwicklung auf, und am Boden des Kolbens sammelte sich ein dunkelbraun bis schwarz gefärbtes Oel an. Dieses wurde im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt und, da die dunkle Färbung von gelöstem freien Jod herrührte, mit Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt. Es war aber nicht möglich die Entfärbung auf diese Weise vollständig herbeizuführen, es wurde daher das Oel mit darüber geschichteter verdünnter Natronlauge mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es als klares, hellgelb gefärbtes Oel überging. Ueber einem Stückchen festen Aetzkali destillirt wurde das Jod-m-Xylol als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die constant bei 233 ° (uncor.)

siedete und im Uebrigen die von Hammerich[1]) angegebenen Eigenschaften besass.

Dem angewandten asym. m-Xylidin entsprechend ist die Constitution:

$$CH_3 : CH_3 : J = 1 : 3 : 4.$$



Die Ausbeute an reinem Producte betrug auf diese Weise etwas über 65 % der theoretischen.

Dieses Ausgangsproduct für meine ferneren Untersuchungen wurde zum grössten Theile auf obigem Wege dargestellt, weil ich von vornherein eine grössere Quantität asym. m-Xylidin bezogen hatte, doch möchte ich nicht verabsäumen, auch noch einer anderen Darstellungsweise des Jod-m-Xylol, durch welche ich ebenfalls zu grösseren Mengen dieses Körpers gelangte, Erwähnung zu thun.

Da Jod bekanntlich nicht direct substituirend auf die Kohlenwasserstoffe einwirkt und das Jodxylol bisher nur durch Ersetzung der NH_2-Gruppe im Xylidin dargestellt wurde, so war es interessant zu untersuchen, ob die Einführung nicht auch auf anderem Wege gelingen würde, ähnlich wie bei Benzol und Toluol durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit Jod und Jodsäure auf 200–250° im geschlossenen Rohr, oder wie Lothar Meyer[2]) verfuhr, dass er das Eisenchlorid als Jod-

[1]) Ber. XXIII. 1634.

[2]) Ann. 231, 195.

überträger benutzte. Ich verfuhr in ähnlicher Weise und stellte den Versuch an, ob sich das Quecksilberoxyd nicht dazu eignen würde, den freiwerdenden Jodwasserstoff zu binden.

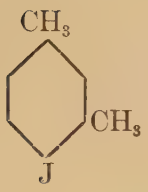
m-Xylol, Jod und Quecksilberoxyd wurden im Verhältniss folgender Formel angewandt:

$$2\,C_6H_4(CH_3)_2 + 2\,J_2 + HgO =$$
$$2\,C_6H_3(CH_3)_2J + HgJ_2 + H_2O.$$

Eine Probe wurde zunächst im geschlossenen Rohr bei 100 ° ungefähr 12 Stunden hintereinander erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war nur ein geringer Druck wahrzunehmen, der Inhalt hatte sich bräunlich gefärbt und das Quecksilberoxyd in das feuerrothe Jodid umgebildet. Das Flüssige wurde von dem rückständigen Quecksilberjodid durch Abgiessen getrennt und letzteres mehrmals mit Aether ausgezogen. Der Rückstand des Aetherauszuges und das zuerst abgegossene flüssige Product wurde zwecks Befreiung von dem noch anhaftenden gelösten Jod im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und das am Boden sich ansammelnde Oel abgehoben.

Beim Fractioniren dieses Oeles ging zunächst bei 140 ° etwas unzersetzt gebliebenes m-Xylol über und hierauf stieg der Quecksilberfaden des Thermometers plötzlich auf 233 °, den Siedepunkt des Jod-m-Xylols, bei welcher Temperatur alles bis auf einen kleinen kohligen Rückstand überging.

Das Destillat war wasserklar und in seinen Eigenschaften vollständig identisch mit dem aus dem asym. m.-Xylidin durch Umsetzung des Diazoxylolsulfats mit Jodkalium gewonnenen Jod-m-Xylol von der Stellung:



Grössere Mengen stellte ich dann auf diesem Wege in einer gut schliessenden Selterflasche mit Patentverschluss dar, indem ich dieselbe gut in Tuch gewickelt 20—30 Stunden im Wasserbade erhitzte.

Die Ausbeute an reinem Producte betrug ungefähr 60 % der der Formel entsprechenden.

Bei dieser Darstellungsweise entsteht auch eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Körpers, der in Aether und siedendem Alkohol nur schwer löslich ist und wegen seines geringen Auftretens nicht analysirt werden konnte, es ist dies jedenfalls ein höher jodirtes Xylol, vielleicht Tetrajodxylol.

Das nach diesen beiden oben erwähnten Darstellungsmethoden gewonnene Jod-m-Xylol wurde nun der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unterworfen, und die dabei entstehenden Reactionsproducte in Betreff ihrer Zusammensetzung und Constitution untersucht.

Verhalten des Jod-m-Xylols gegen concentrirte Schwefelsäure.

Ungefähr 50 gr. reines Jod-m-Xylol wurden mit der 2—3fachen Menge concentrirter gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur (20 °) 2—3 Wochen stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich dabei schwach bräunlich, allmählig schied sich auch ein krystallinischer Körper ab, und der Geruch nach schwefliger Säure machte sich stark wahrnehmbar.

Um nun die flüssigen Reactionsproducte von dem entstandenen Krystallbrei zu trennen, wurde über Glaswolle abgesaugt und die noch röthlich gefärbten Krystalle durch Waschen mit einer dünnen wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat vollständig entfärbt.

Dieses trockne Product löste sich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirte beim Erkalten in langen, breiten Strähnen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gelangte man zu einem ganz reinen Producte.

Jodbestimmung nach Carius:

0,484 gr. Substanz gaben 0,343 gr. J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2J_2$:	Gefunden:
71 %	70,87 %.

Der vorliegende Körper war demnach ein Dijod-m-Xylol, wie auch schon Hammerich[1]) feststellte.

Das Dijod-m-Xylol.

$C_6H_2(CH_3)_2J_2$.

Das auf diese Weise gewonnene Dijod-m-Xylol ist in siedendem Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen, breiten, weissen Nadeln. Sehr leicht löslich ist das Dijodxylol in Benzol, aus welchem es sich beim Verdunsten in derben, sechseckigen, durchsichtigen Krystallen abscheidet, ebenso sind Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther gute Lösungsmittel. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 72 °.

Um nun die Constitution dieses Dijod-m-Xylols zu ermitteln, gedachte ich in der Weise zu verfahren, dass ich durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure weiter zwei Nitrogruppen einführte um durch Reduction derselben zu einem Diamin zu gelangen, das je nach Stellung der beiden NH_2-Gruppen auch die Stellung der beiden Jodatome hätte erkennen lassen musste. Aber bei noch so vorsichtigem Operiren sowohl mit rauchender Salpetersäure als mit einem Gemenge gewöhnlicher Salpetersäure mit Schwefelsäure wurden die Jod-

[1]) Ber. XXIII. 1634.

atome eliminirt. Das entstandene Nitoproduct bildete aus Alkohol umkrystallisirt feine, weisse Nadeln, schmolz bei 179° und ergab sich durch Analyse als ein Trinitroxylol.

Da dieser Weg zur Ermittlung der Constitution wegen der Unbeständigkeit des Dijodxylols gegen Salpetersäure zu keinem brauchbaren Resultate führte, ersetzte ich die beiden Jodatome mittelst Fittig'scher Synthese durch zwei Methylgruppen.

20 gr. trocknes Dijod-m-Xylol wurden in Lösung von wasserfreiem Benzol mit 18 gr. entwässerten Jodmethyl und der anderthalbfachen berechneten Menge metallischem Natrium in einem Synthesenkolben in der bekannten Weise mit Rückflusskühler im Wasserbade angesetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat auch nach längerem Stehen keine Reaction ein, erst beim Erhitzen des Wasserbades auf ca. 45° machte sich eine schwache Einwirkung wahrnehmbar. Während 70 Stunden hindurch liess ich die Synthese bei dieser Temperatur, nach dieser Zeit hatte sich das metallische Natrium braun gefärbt und war theilweise ganz zerfallen, es schien somit die Reaction beendet zu sein. Zum Schluss wurde noch 3 Stunden auf Benzolsiedetemperatur erhitzt.

Das Benzol wurde nun abgegossen und die Natriumrückstände mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen. Dieses und das erstens abgegossene Benzol wurde nun abdestillirt und nachdem alles von ersterem übergegangen war, verblieb ein nicht unbedeutender Rückstand von höher siedendem Kohlenwasserstoff. Dieser Rückstand wurde nun in einen kleineren Destillirkolben gebracht und fractionirt. Ausser einer geringen Menge noch anhaftenden Benzols, das bei 80° überging, destillirte bei 190° ein Product über, das sofort im Kühlrohr

erstarrte. Ueber diese Temperatur hinaus blieb noch ein dickes, zähes Oel zurück, das unangenehm roch und selbst über 360 ° nicht überging. Der im Rohr erstarrte Kohlenwasserstoff konnte schon von vornherein mit ziemlicher Gewissheit als der symmetrisch tetramethylirte Kohlenwasserstoff, das Durol, angesehen werden. Das noch in Betracht kommende Prehnitol, das benachbarte Tetramethylbenzol, ist flüssig, erstarrt erst in einer Kältemischung und schmilzt schon bei — 4 °, das dritte überhaupt noch mögliche Isodurol ist flüssig und erstarrt selbst in sehr starkem Kältegemisch nicht.

Zur weiteren Identificirung des Durols wurde dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag zwischen 78—79 °, also dem des Durols.

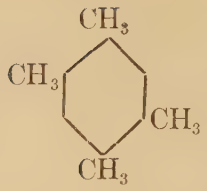
Da die Ausbeute an Durol eine verhältnissmässig sehr günstige war, wurde ein Theil desselben in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom behandelt und auf diese Weise das Dibromid dargestellt. Dasselbe schmolz übereinstimmend mit den Angaben hierüber bei 202 ° und charakterisirte sich auch durch Analyse als ein Dibromdurol.

Brombestimmung nach Carius:
0,273 gr. Substanz gaben 0,1498 gr. Br.

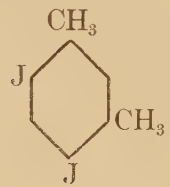
Berechnet für $C(CH_3)_4Br_2$:	Gefunden:
55,17 %	54,87 %.

Da das Durol nach dem von A. Reuter[1]) geführten Nachweis die symmetrische Constitution

[1]) Ber. XI. 31.



hat, so muss dem Dijod-m-Xylol die Formel



zukommen.

Monojod-m-Xylolsulfonsäure.

$C_6H_2(CH_3)_2JHSO_3$.

Neben diesem oben näher charakterisirten Dijod-m-Xylol entstand auch bei der Behandlung des Jod-m-Xylols mit Schwefelsäure eine Monojod-m-Xylolsulfonsäure, die in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst sich im Filtrate vom Dijod-m-Xylol befand.

Auf Zusatz von einigen Stückchen Eis schied sich die Monojod-m-Xylolsulfonsäure in feinen weissen Nadeln ab, welche zur Reinigung in warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wieder gefällt wurden. Die so erhaltene freie Säure löst sich leicht in Wasser und Aether und besitzt den Schmelzpunkt 86 °.

Zur Darstellung der Bariumsalze wurde das ursprüngliche Filtrat vom Dijodxylol mit Wasser

verdünnt und direct mit Bariumcarbonat erwärmt. Das Filtrat von dem schwefelsauren Barium wurde eingedampft. Es krystallisirte zunächst das schwer lösliche Jod-m-xylolsulfonsaure Barium aus, in der Mutterlauge befand sich das leichter lösliche Bariumsalz der jodfreien Xylolsulfonsäure.

Monojod-m-xylolsulfonsaures Barium.

$$[C_6H_2(CH_3)_2JSO_3]_2Ba.$$

Dasselbe krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in feinen, mattglänzenden Blättchen, es ist in kaltem Wasser nur schwer löslich. Das Bariumsalz besitzt kein Krystallwasser.

Monojod-m-xylolsulfonsaures Natrium.

$$C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + 2\,H_2O.$$

Um das Bariumsalz in das Natriumsalz umzuwandeln wurde eine gewogene Menge des ersteren Salzes in heisser, wässriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumsulfat versetzt, hierauf vom schwefelsauren Barium abfiltrirt, und das klare Filtrat langsam eingedampft, bis sich eine dünne Schicht auf der Oberfläche bildete. Beim Erkalten schied sich dann allmählig das Natriumsalz in feinen, seidenglänzenden Nadeln ab, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösten. Das Natriumsalz krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser.

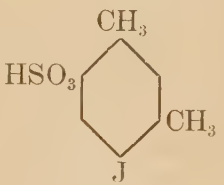
Wasserbestimmung
des lufttrocknen Salzes.
0,870 gr. Substanz verloren 0,086 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + 2\,H_2O$:	
9,73 %	9,78 %.

Jodbestimmung nach Carius:
0,1995 gr. Substanz gaben 0,0764 gr. J.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na$:	
38,32 %	38,46 %.

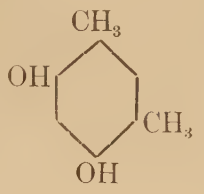
Es war nunmehr die Constitution der Monojod-m-Xylolsulfonsäure zu bestimmen und es lag die Annahme nahe, dass dieser Sulfonsäure folgende Stellung zukäme,



da nach Jacobsen's[1]) und Weinberg's[2]) Untersuchungen über die Chlor- und Brom-m-Xylolsulfonsäure, dargestellt durch Behandeln von Chlor-

[1]) Ber. XVIII. 1762.
[2]) Ber. XI. 1064.

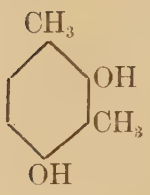
und Brom-m-Xylol mit concentrirter Schwefelsäure, sich für die Sulfogruppe die Stellung 6 ergeben hatte. Durch die Kalischmelze war demnach das Dioxy-m-Xylol von der Stellung



zu erwarten, welches den Schmelzpunkt 125 ° besitzt.

Zur Darstellung des Phenols wurden 4 gr. Monojod-m-xylolsulfonsaures Natrium mit Aetzkali im Silbertiegel auf 250 260 ° erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde die Schmelze gelöst, mit Salzsäure versetzt und filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und im Scheidetrichter die ätherische Lösung des Phenols getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, aus dem klaren Destillat das Phenol wieder mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten desselben in feinen, schneeweissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148 ° lag. Die wässrige Lösung des Phenols gab mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Dass das Jodatom durch Kalischmelze eliminirt war, bewies eine Prüfung auf Jod.

Die Reaction mit Eisenchlorid wies auf die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen hin; es trifft dies auch für das oben erwähnte, vermuthete Phenol zu, jedoch liegt der Schmelzpunkt desselben bei 125 °, also 23 ° niedriger. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass das entstandene Phenol folgende Constitution besitzt:



Wischin[1]) hat aus der benachbarten m-Xyloldisulfosäure durch Kalischmelze ein Dioxy-m-Xylol erhalten, welches ebenfalls höchst wahrscheinlich die benachbarte Constitution besitzt. Er giebt den Schmelzpunkt 146° an, im Uebrigen stimmen die von ihm gemachten Angaben mit meinen Beobachtungen überein.

Das benachbarte m-Xylorcin, wie dieses Dioxy-m-Xylol benannt werden muss, sublimirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°, besitzt einen brenzlichen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

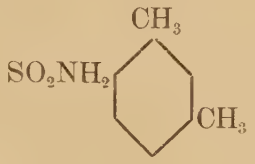
Auf diesem Wege war es also nicht möglich, die Constitution der Monojod-m-Xylolsulfonsäure zu bestimmen, da die Kalischmelze, wie die Erfahrung es eben lehrte, nicht in allen Fällen zuverlässige Resultate giebt.

Zum sicheren Nachweis der Constitution der Monojod-m-Xylolsulfonsäure wurde daher die Thatsache benutzt, dass es früher schon gelungen war aus der Chlor- und Bromxylolsulfonsäure durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak die Halogene zu eliminiren.

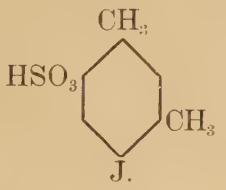
Ungefähr 5 gr. des Natriumsalzes wurden einige Tage mit Zinkstaub und starkem Ammoniak stehen gelassen und öfter durchgeschüttelt. Nach Ver-

[1]) Ber. XXIII. 3114.

dampfen des Ammoniaks wurde vom Zink und Zinkoxyd das xylolsulfonsaure Natrium nach dem Behandeln mit Wasser abfiltrirt und in das Sulfamid übergeführt. Dieses wurde zur Reinigung in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt und aus Alkohol und Wasser krystallisirt. Es bildete lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 137 °, ist also identisch mit dem bei 137 ° schmelzenden asym. m-Xylolsulfamid von der Stellung:



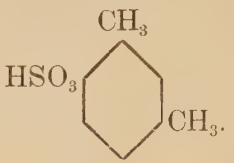
Somit ergiebt sich die Constitution der Monojod-m-Xylolsulfonsäure als analog den von Jacobsen und Weinberg untersuchten Monochlor- und Monobrom-m-Xylolsulfonsäuren:



Das noch in der Mutterlauge befindliche, leichter lösliche Bariumsalz der m-Xylolsulfonsäure wurde ebenfalls auf seine Constitution hin untersucht.

Das Bariumsalz wurde in der üblichen Weise in das Natriumsalz und weiter in das Sulfochlorid und Amid übergeführt. Letzteres wurde aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und bildete feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137 ° lag. Hiernach

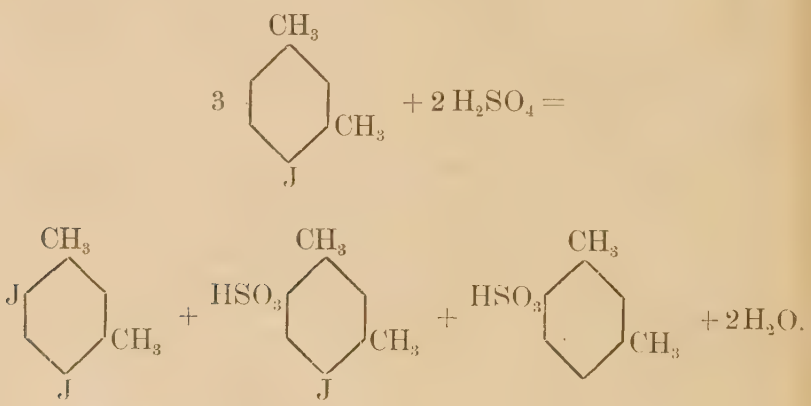
hatte ich es mit dem asym. m-Xylolsulfamid zu thun und somit ist die Constitution der bei der Behandlung des Jod-m-Xylol mit Schwefelsäure entstehenden jodfreien m-Xylolsulfonsäure folgende:



Nach diesen Fesstellungen ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf Monojod-m-Xylol folgende.

Analog den Resultaten der Untersuchungen von Kürzel[1]) über das Jodpseudocumol findet hier eine Differenzirung des Monojod-m-Xylols zu Dijod-m-Xylol und Xylol statt, und zwar in der Weise. dass aus dem asym. Jod-m-Xylol eine symmetrische Jod-m-Xylolsulfonsäure und eine unsymmetrische jodfreie Xylolsulfonsäure entsteht.

Die Reaction kann man durch folgende Gleichung ausdrücken; die Ausbeute der in derselben ausgedrückten Producte ist beinahe quantitativ.



[1]) Ber. XXII. 1586.

Lässt man statt gewöhnlicher Schwefelsäure schwach rauchende auf das Jod-m-Xylol einwirken, so wird dadurch die Umlagerung beschleunigt, die Reactionsproducte bleiben aber dieselben.

Schwefelsäurechlorhydrin spaltet sofort Jod ab und bildet nur Xylolsulfonsäure.

Monojod-m-Xylolsulfochlorid.

$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2Cl$.

10 gr. des trocknen monojod-m-xylolsulfonsauren Natriums wurden in einer Reibschale mit ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentachlorid verrieben, bis die feste Masse flüssige Consistenz bekam. Nach einiger Zeit schied sich das Sulfochlorid in öligen Tropfen auf der Oberfläche ab, auf Zusatz von etwas Eis wurde es fest. Hierauf wurde der ganze Brei mit Aether ausgeschüttelt, worin das Sulfochlorid in Lösung ging. Nach Verdunsten des Aethers krystallisirte dasselbe in derben Krystallen aus, die mehrmals auf diese Weise gereinigt den Schmelzpunkt 74 ° zeigten.

Das Monojod-m-Xylolsulfochlorid ist in Aether sehr leicht löslich, von Wasser wird es durch längere Einwirkung zersetzt und mit Alkohol erwärmt bildet es den Aethylester.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,510 gr. Substanz gaben nach Subtraction des hierfür berechneten Jod 0,0541 Cl.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2JSO_2Cl$:	Gefunden:
10,60 %	10,61 %.

Monojod-m-Xylolsulfamid.

$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NH_2$.

Durch Eintragen von Monojod-m-Xylolsulfochlorid in starke Ammoniaklösung, längerem Stehenlassen und öfterem Durchschütteln wurde das Amid erhalten. Dasselbe löste sich in heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt worden war, leicht auf und krystallisirte beim Erkalten in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Dieselben besassen den Schmelzpunkt 176°. Das Sulfamid ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Jodbestimmung nach Carius:

0,165 gr. Substanz gaben 0,0676 gr. J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NH_2$:	Gefunden:
40,83 %	40,97 %.

Monojod-m-Xylolsulfanilid.

$C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NHC_6H_5$.

Die Bildung desselben geschieht analog der des Amids. Monojod-m-Xylolsulfonsäurechlorid wurde

mit einem Ueberschuss reinen Anilins vermischt. Unter nicht unbedeutender Erwärmung trat bald die Umsetzung ein und nach einigem Stehen schied sich das Anilid als weisser, flockiger Körper am Boden des Gefässes ab. Dasselbe wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser, in welchem es fast unlöslich ist, nachgewaschen. Da es in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist, konnte es aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisirt und gereinigt werden.

Das Monojod-m-Xylolsulfanilid krystallisirt aus Aether in feinen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 153 °.

Beim längeren Stehen an feuchter Luft färbt sich das Salz anfangs rosa und dann später braunroth.

Jodbestimmung nach Carius:

0,231 gr. Substanz gaben 0,075 gr. J.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2JSO_2NHC_6H_5$:	Gefunden:
32,81 %	32,46 %.

Nitroderivate des Jod-m-Xylol konnten wegen der nur sehr lockeren Bindung des Jods im Xylol nicht dargestellt werden. Jod-m-Xylol wurde in gut abgekühlte gewöhnliche concentrirte Salpetersäure nach und nach eingetragen. Nach einiger Einwirkung der letzeren trat Jodabscheidung ein und es entstand nur Dinitro-m-Xylol vom Schmelzpunkt 93 °.

In gleicher Weise verhielt sich das Dijod-m-Xylol, wie ich schon gelegentlich der Constitutionsbestimmung des letzteren Erwähnung that.

Zweiter Theil.

Nach den weiteren Untersuchungen von O. Jacobsen[1]) über moleculare Umlagerungen wies das Dibrom-m-Xylol bei der Behandlung mit Schwefelsäure wesentlich andere Veränderungen auf, als diejenigen des Durols.

Durch kalte, gewöhnliche Schwefelsäure wurde das symmetrische Dibrom-m-Xylol selbst nach mehrmonatlicher Einwirkung weder zu einer Sulfonsäure gelöst, noch sonst wie verändert. Selbst beim Erhitzen auf 200 ° trat noch keine Veränderung ein, erst bei 230—240 ° wurde unter starkem Umrühren die Flüssigkeit emulsionartig trübe und behielt auch beim Erkalten diese Consistenz.

Die Untersuchung der entstandenen Producte führte zu dem Resultate, dass sich aus dem symmetrischen Dibrom-m-Xylol durch Erhitzen mit Schwefelsäure in der Hauptsache das flüssige benachbarte Dibrom-m-Xylol gebildet hatte, während Sulfonsäuren nur in geringer Menge, und zwar sowohl die Sulfonsäure des benachbarten als auch die des symmetrischen Dibrom-m-Xylols vorhanden waren.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte nach der Feststellung von Koch[2]) das symmetrische Di-

[1]) Ber. XXI. 2827.
[2]) Ber. XXIII. 2318.

chlor-m-Xylol. Die Einwirkung der Schwefelsäure trat hier ebenfalls erst bei hoher Temperatur unter theilweise Verkohlung der Substanz und Entwicklung von schwefliger Säure ein. Als Hauptreactionsproduct war das flüssige, benachbarte Dichlor-m-Xylol hervorgegangen, neben nur sehr geringen Mengen von Sulfonsäuren.

Während nun zwischen dem symmetrischen Dibrom-m-Xylol und dem symmetrischen Dichlor-m-Xylol eine vollständige Analogie besteht, indem sie beide durch Schwefelsäure in die flüssigen, benachbarten Verbindungen umgelagert werden, war es Koch nicht möglich, gleiche oder ähnliche Veränderungen bei dem symmetrischen Dibrom-para- und Dibrom-ortho-Xylol zu constatiren.

Dieselben reagirten mit Schwefelsäure in der Kälte garnicht und in der Hitze verkohlten sie fast ganz. Die Untersuchungen der in geringer Menge entstandenen Sulfonsäuren ergab, dass dieselben sich von den angewandten symmetrischen Verbindungen ableiteten.

Wurde das symmetrische Dibrom-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure behandelt und einige Zeit auf 60 –70° auf dem Wasserbade erhitzt, so löste sich dasselbe nach den Angaben von Jacobsen[1]) und Weinberg vollständig in der Schwefelsäure auf und bildete Dibrom-m-Xylolsulfonsäure.

In der Absicht auf gleichem Wege zu einer Dijod-m-Xylolsulfonsäure zu gelangen, machte ich die interessante Wahrnehmung, dass die Reaction bei dem Dijod-m-Xylol in ganz anderer Weise verläuft und dieselbe in keine Uebereinstimmung mit dem Dibrom-m-Xylol zu bringen war.

[1]) Ber. XI. 1534.

Das Verhalten des Dijod-m-Xylols gegen schwachrauchende Schwefelsäure.

Sorgfältig gereinigtes symmetrisches Dijod-m-Xylol wurde in fein verriebenem Zustande mit ungefähr der drei- bis vierfachen Menge kalter, schwach rauchender Schwefelsäure in einer Stöpselflasche heftig durchgeschüttelt und hierauf bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Allmählig löste sich das feste Dijod-m-Xylol in der Schwefelsäure auf, die Flüssigkeit färbte sich stark braun und roch intensiv nach schwefliger Säure. Nach einigem Stehen schied sich am Boden der Flasche ein bräunliches Pulver ab, dessen Volumen mit der Zeit der Einwirkung immer mehr anwuchs. Sobald die Menge dieses bräunlichen Niederschlages nicht mehr sichtlich zunahm (dies trat ungefähr nach 6 Tagen schon ein), wurde die ganze Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Wasser nachgespült, der entstandene feste Körper blieb im Trichter zurück.

Es waren nunmehr diese feste Substanz und die in der abgesogenen Schwefelsäure gelösten Sulfonsäuren auf ihre Beschaffenheit hin zu untersuchen.

Zunächst wurde das feste, unlösliche Product auf Thontellern möglichst gut getrocknet und hierauf

mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nahm nur wenig von der festen Substanz auf, eignete sich jedoch sehr gut dazu, die bräunlichen Verunreinigungen ganz zu entfernen. Dieses Auskochen wurde mehrmals wiederholt bis die Substanz in beinahe weisser Form zurückblieb. In heissem Benzol und Toluol löste sich der Körper weit leichter und krystallisirte beim langsamen Erkalten des Lösungsmittels in ganz feinen Nadeln aus, die ein einheitliches Product zu sein schienen.

Eine Jodbestimmung der völlig reinen Krystallisation gab folgendes Resultat:

0,125 gr. Substanz gaben 0,1043 gr. J.

Berechnet für $C_6(CH_3)_2J_4$:	Gefunden:
83,29 %	83,44 %.

Die vorliegende Verbindung ist demnach ein Tetrajod-m-Xylol, wofür auch im Vergleich zu Tetrabrom- und Tetrachlorxylol die Schwerlöslichkeit in Alkohol spricht.

Tetrajod-m-Xylol.

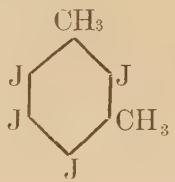
$C_6(CH_3)_2J_4$.

Dieses aus dem Dijod-m-Xylol durch Umlagerung mit Schwefelsäure gewonnene Tetrajod-m-Xylol ist in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem nur wenig löslich. Dagegen löst es sich leichter in siedendem Benzol und Toluol, woraus es beim Erkalten in undeutlichen, verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther,

worin es sehr leicht löslich ist, sind ebenfalls keine guten Krystallisationsmittel. Sehr schöne, zu kleinen Büscheln geordnete seidenglänzende Nadeln wurden beim Erkalten einer heissen Eisessiglösung erhalten.

Der Schmelzpunkt des reinen Tetra-m-Xylols liegt bei 128 °. Ein Versuch den Körper zu destilliren misslang, da er sich oberhalb seiner Schmelzpunktstemperatur unter Abscheidung von Jod zersetzt, selbst im Vacuum war dieser Zerfall nicht zu vermeiden.

Da ein vollständig abgesättigter Kern vorliegt, so muss die Constitution des Tetrajod-m-Xylols, angenommen, dass eine Wanderung der CH_3-Gruppe nicht erfolgt ist, folgende sein:



Dijod-m-Xylolsulfonsäure.

$C_6H(CH_3)_2J_2HSO_3$.

Dieselbe befand sich in der von dem Tetrajod-m-Xylol abgesogenen, schwefelsäurehaltigen Lösung und konnte durch Zusatz von Wasser fast vollständig in feinen Schuppen abgeschieden werden. In kaltem Wasser löste sie sich ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in heissem und krystallisirte beim Erkalten in feinen glänzenden Blättchen aus. In Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt

oberhalb 100°, bei welcher Temperatur sie sich zersetzt.

Wegen der sehr schweren Löslichkeit des Bariumsalzes wurde aus der Säure direct durch Absättigen mit kohlensaurem Natrium das Natriumsalz dargestellt.

Dijod-m-xylolsulfonsaures Barium.

$$[C_6H(CH_3)_2J_2SO_3]_2Ba.$$

Dieses wurde aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Chlorbariumlösung gewonnen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in feinen, nur unter dem Miskroskop erkennbaren Nadeln aus. Es enthält kein Krystallwasser.

Dijod-m-xylolsulfonsaures Natrium.

$$C_6H(CH_3)_2J_2SO_3Na + 2\,H_2O.$$

Dieses Salz wurde direct durch Absättigen der rohen Dijod-m-Xylolsulfonsäure mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, dagegen sehr leicht in heissem Wasser. Beim Erkalten der heiss-gesättigten Lösung scheidet es sich in sehr schönen weissen, federartig gruppirten Nadeln aus.

Eine Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes ergab einen Gehalt von 2 Molekülen H_2O:

0,915 gr. Substanz verloren 0,063 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_2SO_3Na + 2H_2O$:	Gefunden:
7,2 %	6,9 %.

Jodbestimmung nach Carius:

0,175 gr. Substanz gaben 0,0962 J.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_2J_2SO_3Na$:	Gefunden:
55,22 %	54,97 %.

Dijod-m-Xylolsulfochlorid.

$C_6H(CH_3)_2J_2SO_2Cl$.

Durch Verreiben des trockenen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid wurde das Sulfochlorid gewonnen. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorid ging erst langsam vor sich, auf Zusatz einiger Tropfen Wasser wurde die Masse aber bald breiig und allmählig schied sich das Sulfochlorid in weissen, zähen Flocken ab. Der ganze Brei wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und letzterer bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es schied sich das Sulfochlorid in derben Krystallen ab, die zwischen 85—87 ° schmolzen.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,232 gr. Substanz gaben nach Subtraction des hierfür berechneten Jods 0,017 gr. Cl.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_2J_2SO_2Cl$:	Gefunden:
7,67 %	7,33 %.

Dijod-m-Xylolsulfamid

$C_6H(CH_3)_2J_2SO_2NH_2$.

Durch Eintragen des Sulfochlorids in concentrirte Ammoniaklösung entstand nach einigem Stehen das Sulfamid. Dieses wurde abgesaugt und durch Nachwaschen mit etwas kaltem Wasser gereinigt.

Es ist in heissem Wasser und Alkohol nur schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in ganz feinen, verfilzten Nadeln aus. In heissem, absolutem Alkohol und Aether ist das Sulfamid auch nur schwer löslich.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 242—245°, bei welcher Temperatur Schwarzfärbung und Zersetzung eintritt.

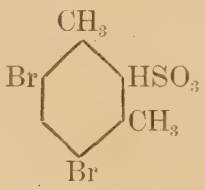
Jodbestimmung nach Carius:

0,153 gr. Substanz gaben 0,0886 gr. J.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_2J_2SO_2NH_2$:	Gefunden:
58,14 %	57,92 %.

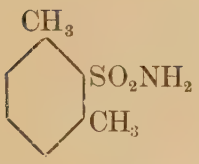
Es galt nun die Constitution dieser Dijod-m-Xylolsulfonsäure zu bestimmen und vor allen Dingen die Stellung der Sulfogruppe zu ermitteln.

O. Jacobsen[1]) und Weinberg erhielten durch Lösen von symmetrischem Dibrom-m-Xylol in rauchender Schwefelsäure, die auf 60—70° erhitzt war, eine Sulfonsäure, bei welcher die Sulfogruppe zwischen die beiden Methylgruppen getreten war, also folgende Stellung hatte:



Durch Entbromung derselben mittelst Natriumamalgam und weiterer Ueberführung der Xylolsulfonsäure in das Sulfamid, bestimmten sie den Schmelzpunkt des letzteren reinen Productes zu 95°, welches durchaus mit dem des benachbarten m-Xylolsulfamids

[1]) Ber. XI. 1535.

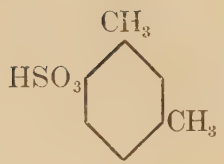


übereinstimmte.

Zur Orientirung der Stellung der Sulfogruppe in der Dijod-m-Xylolsulfonsäure wurde das Natriumsalz derselben längere Zeit der reducirenden Einwirkung von Zinkstaub und starkem Ammoniak unterworfen. Wie schon bei der Monojod-m-Xylolsulfonsäure ging auch hier die Reduction ziemlich leicht von statten, so dass schon nach 3—4 Tagen die vollständige Entjodung eingetreten war. Der ganze Brei wurde nun in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis alles Ammoniak verflüchtigt war. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, von dem Zink und Zinkoxyd abfiltrirt und das neben dem xylolsulfonsaurem Natrium noch Jodammonium enthaltende Filtrat eingedampft. Die gepulverte Masse wurde nun ungeachtet des Jodammoniums mit Phosphorpentachlorid verrieben und der entstandene, durch ausgeschiedenes Jod bräunlich gefärbte Brei in concentrirte Ammoniaklösung eingetragen. Das so gewonnene Sulfamid war natürlich noch unrein und wurde in mässig verdünnter Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt.

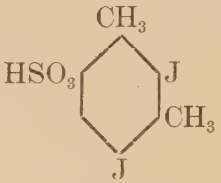
Aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol beigesetzt war, krystallirte es beim Erkalten in langen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137 ° lag.

Das vorliegende Sulfamid leitete sich also von der asym. m-Xylolfonsäure ab



Amid 137 °

und dementsprechend dürfte die Constitution der Dijod-m-Xylolsulfonsäure folgende sein:



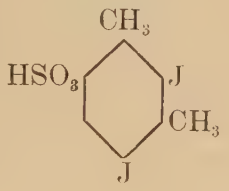
Hierdurch war nur die Stellung der Sulfogruppe nachgewiesen und damit auch gleichzeitig hingedeutet, dass die Jodatome nicht mehr in der symmetrischen Stellung zu den Methylgruppen stehen konnten. Die Lage der Jodatome musste demnach eine andere sein, als in dem angewandten symmetrischen Dijod-m-Xylol.

Um dies zu ermitteln, wollte ich nun aus dem Dijod-m-xylolsulfonsauren Natrium durch Salzsäure die Sulfogruppe abspalten und den abgesprengten Kohlenwasserstoff näher untersuchen.

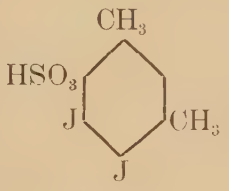
10 gr. des Natriumsalzes wurden mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und ungefähr 3 Stunden auf 180 ° erhitzt. Es zeigte sich aber, dass die Absprengung der Sulfogruppe nicht ohne gleichzeitige Abscheidung von Jod zu bewerkstelligen war, und dass der resultirende Kohlenwasserstoff nur m-Xylol ist.

Ein sicherer Beweis konnte also für die Stellung der beiden Jodatome nicht erbracht werden, doch

kann man mit ziemlicher Gewissheit die Annahme machen, dass die Sulfosäure sich von dem benachbarten Dijod-m-Xylol ableitet und ihr daher folgende Constitution zukommt:



Jedenfalls hat diese Annahme vor der andern dass die Jodatome direct benachbart stehen

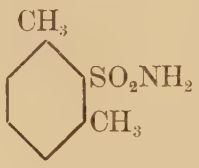


die grössere Berechtigung und zwar um so mehr, wenn man sie mit der Bildung des Prehnitols aus dem Durol oder des benachbarten Dibrom-m-Xylols aus dem symmetrischen vergleicht.

Die entstandene Dijod-m-Xylolsulfonsäure ist demnach nicht analog mit der schon vorher angegebenen von Jacobsen und Weinberg dargestellten Dibrom-m-Xylolsulfonsäure. Während das symmetrische Dibrom-m-Xylol direct von der Schwefelsäure ohne Veränderung sulfurirt wird, findet bei dem symmetrischen Dijod-m-Xylol zunächst eine Umlagerung der Jodatome statt.

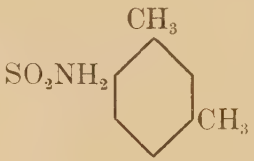
Die reducirten Sulfamide beider Säuren haben folgende Stellungen:

Von der Dibrom-mXylolsulfonsäure:



Schmelzpunkt 95 °.

Von der Dijod-m-Xylolsulfonsäure:



Schmelzpunkt 137 °.

Nachdem nun die Bildung einer Dijod-m-Xylolsulfonsäure, neben dem Tetrajodxylol, bei der Behandlung von Dijod-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure festgestellt worden war, musste auch noch weiter untersucht werden, inwieweit die Schwefelsäure differenzirend auf das Dijod-m-Xylol eingewirkt hatte, ob nicht ähnlich, wie bei dem Monojod-m-Xylol, neben der jodhaltigen Säure auch noch jodfreie Xylolsulfonsäure entstanden war.

Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat von der abgeschiedenen freien Dijod-m-Xylolsulfonsäure bis zur vollständigen Absättigung mit Bariumcarbonat versetzt, hierauf von dem schwefelsauren Barium abfiltrirt, letzteres mehrmals mit Wasser ausgekocht und wiederum abfiltrirt. Die vereinigten Filtrate, die also die eventuell entstandenen Bariumsalze in

Lösung enthalten mussten, wurden direct mit soviel Natriumsulfat versetzt, bis keine Fällung von schwefelsaurem Barium mehr eintrat. Die von letzterem abfiltrirte Natriumsalzlösung wurde nun zur vollständigen Trockne eingedampft. Es zeigte sich, dass sich im Verhältniss zu der Menge der Dijod-m-Xylolsulfonsäure nur wenig Natriumsalz einer andern Sulfonsäure gebildet hatte.

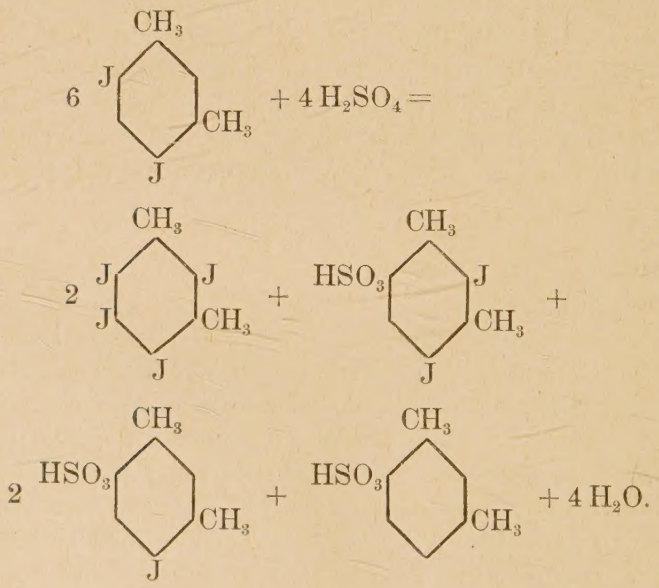
Zur näheren Feststellung der letzteren wurde das Natriumsalz in der üblichen Weise in das Sulfamid übergeführt, und letzteres aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt dieses Sulfamids, welches auch schon dem äusseren Aussehen nach nicht ganz einheitlich schien, lag bei 167 °. Durch nochmaliges Umkrystallisiren und unter Benutzung der erst abgeschiedenen Krystalle konnte der Schmelzpunkt auf 173 ° erhöht werden.

Es war demnach wahrscheinlich, dass hier ein Gemenge von dem bei 176 ° schmelzenden Monojod-m-Xylolsulfamid und dem bei 137 ° schmelzenden jodfreien Xylolsulfamid vorlag. Diese beiden Amide durch fractionirte Krystallisation zu trennen und sie auf diese Weise sicher festzustellen war nicht möglich, da die mir zur Verfügung stehende Menge nur gering war.

Fasst man nun die Resultate der Untersuchungen über das Verhalten des Dijod-m-Xylols gegen schwach rauchende Schwefelsäure in einen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammen, so ist hier ebenfalls, wie bei dem Monojod-m-Xylol, eine Analogie der Resultate der Untersuchungen von Jacobsen über das Verhalten des Durols gegen Schwefelsäure zu constatiren.

Der Bildung des secundär entstandenen Hexamethylbenzols aus Durol einerseits entspricht die Entstehung des Tetrajod-m-Xylols aus dem symmetrischen Dijod-m-Xylol andrerseits, dem durch Umlagerung hervorgegangenen Prehnitol steht auf der andern Seite die Sulfonsäure des benachbarten Dijod-m-Xylols gegenüber, und schliesslich entspricht dem Pseudocumol, ebenfalls durch Differenzirung des Durols mit Schwefelsäure hervorgegangen, auf der andern Seite die Sulfonsäure des Monojod-m-Xylols, welche zwar nur qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Den Verlauf der Reaction könnte man nach den festgestellten Producten ungefähr durch folgende Gleichung ausdrücken. Dieselbe hat insofern nur einige Wahrscheinlichkeit, als die in derselben ausgedrückten Umsetzungsproducte alle qualitativ nachgewiesen wurden.



Wurde Dijod-m-Xylol mit schwach rauchender Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, so ging die Einwirkung weit rascher von statten, die Reactionsproducte blieben aber dieselben.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.